

**ANTIBACTERIAL CRYSTALLINE GLASS MATERIAL AND ITS PRODUCTION**

**Publication number:** JP11060277

**Publication date:** 1999-03-02

**Inventor:** MATANO TAKAHIRO; YAMAZAKI HIROKI

**Applicant:** NIPPON ELECTRIC GLASS CO

**Classification:**

**- international:** *E04F13/15; A01N59/16; A01N59/18; A01N59/20; C03C17/00; C03C17/04; C03C17/25; E04C2/54; E04F13/14; A01N59/16; C03C17/00; C03C17/02; C03C17/25; E04C2/54; (IPC1-7): C03C17/25; A01N59/16; A01N59/18; A01N59/20; E04C2/54; E04F13/14*

**- european:** C03C17/00D2; C03C17/04

**Application number:** JP19970237711 19970818

**Priority number(s):** JP19970237711 19970818

**Report a data error here**

**Abstract of JP11060277**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a glass material having excellent antibacterial property for a long period of time and suitable as a building material by forming a surface layer comprising glass and an antibacterial agent on a substrate comprising crystalline glass. **SOLUTION:** This antibacterial crystalline glass material is obtained by forming a surface layer comprising glass and an antibacterial agent comprising ceramic carrying preferably at least one kind of metal of Ag, Cu, Zn, Pb, Hg and Sn or glass containing at least one kind of Ag, Cu and Zn in its composition on a substrate comprising crystalline glass having a composition composed of e.g. 40-60 wt.% of SiO<sub>2</sub>, 10-25 wt.% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-12 wt.% of MgO, 0-12 wt.% of ZnO, 3-15 wt.% of MgO+ZnO, 2-15 wt.% of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4-13 wt.% of Na<sub>2</sub>O, respectively 0-5 wt.% of K<sub>2</sub>O, CaO, BaO, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, 0.5-8 wt.% of TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub> and respectively 0-1 wt.% of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Preferably, the glass in the surface layer is amorphous glass or crystalline glass.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60277

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 3 C 17/25		C 0 3 C 17/25	A
A 0 1 N 59/16		A 0 1 N 59/16	A
59/18		59/18	
59/20		59/20	Z
E 0 4 C 2/54		E 0 4 C 2/54	A

審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-237711

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月18日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 俣野 高宏

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(72) 発明者 山崎 博樹

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 抗菌性結晶化ガラス物品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 長期間にわたって優れた抗菌性を有し、建築材料として好適な抗菌性結晶化ガラス物品と、その製造方法を提供する。

【解決手段】 結晶化可能なガラス板又は結晶化ガラス板の表面に、ガラス粉末と抗菌剤粉末を含む塗布層を形成した後、熱処理することにより、結晶化ガラスからなる基材上に、ガラスと抗菌剤からなる表面層が形成されてなる抗菌性結晶化ガラス物品を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶化ガラスからなる基材上に、ガラスと抗菌剤からなる表面層が形成されてなることを特徴とする抗菌性結晶化ガラス物品。

【請求項2】 抗菌剤が、Ag、Cu、Zn、Pb、Hg、Snから選ばれる1種以上の金属を担持したセラミックスからなることを特徴とする請求項1の抗菌性結晶化ガラス物品。

【請求項3】 抗菌剤が、Ag、Cu、Znから選ばれる1種以上を組成中に含むガラスからなることを特徴とする請求項1の抗菌性結晶化ガラス物品。

【請求項4】 表面層のガラスが非晶質ガラスであることを特徴とする請求項1の抗菌性結晶化ガラス物品。

【請求項5】 表面層のガラスが結晶化ガラスであることを特徴とする請求項1の抗菌性結晶化ガラス物品。

【請求項6】 基材の結晶化ガラスと表面層の結晶化ガラスが実質的に同一組成であることを特徴とする請求項5の抗菌性結晶化ガラス物品。

【請求項7】 軟化点より高い温度で熱処理すると軟化流動しながら結晶を析出する性質を有するガラス板の表面に、ガラス粉末と抗菌剤粉末を含む塗布層を形成した後、熱処理することを特徴とする抗菌性結晶化ガラス物品の製造方法。

【請求項8】 抗菌剤粉末として、Ag、Cu、Zn、Pb、Hg、Snから選ばれる1種以上の金属を担持したセラミックス粉末を使用することを特徴とする請求項7の抗菌性結晶化ガラス物品。

【請求項9】 抗菌剤粉末として、Ag、Cu、Znから選ばれる1種以上を組成中に含むガラス粉末を使用することを特徴とする請求項7の抗菌性結晶化ガラス物品の製造方法。

【請求項10】 ガラス粉末として非晶質ガラスを使用することを特徴とする請求項7の抗菌性結晶化ガラス物品の製造方法。

【請求項11】 ガラス粉末として、熱処理すると結晶を析出する性質を有するガラスを使用することを特徴とする請求項7の抗菌性結晶化ガラス物品の製造方法。

【請求項12】 ガラス粉末として、ガラス板と実質的に同一組成のガラスを使用することを特徴とする請求項11の抗菌性結晶化ガラス物品の製造方法。

【請求項13】 結晶化ガラス板の表面に、ガラス粉末と抗菌剤粉末を含む塗布層を形成した後、熱処理することを特徴とする抗菌性結晶化ガラス物品の製造方法。

【請求項14】 抗菌剤粉末として、Ag、Cu、Zn、Pb、Hg、Snから選ばれる1種以上の金属を担持したセラミックス粉末を使用することを特徴とする請求項13の抗菌性結晶化ガラス物品。

【請求項15】 抗菌剤粉末として、Ag、Cu、Znから選ばれる1種以上を組成中に含むガラス粉末を使用することを特徴とする請求項13の抗菌性結晶化ガラス

物品の製造方法。

【請求項16】 ガラス粉末として非晶質ガラスを使用することを特徴とする請求項13の抗菌性結晶化ガラス物品の製造方法。

【請求項17】 ガラス粉末として、熱処理すると結晶を析出する性質を有するガラスを使用することを特徴とする請求項13の抗菌性結晶化ガラス物品の製造方法。

【請求項18】 ガラス粉末として、結晶化ガラス板と実質的に同一組成のガラスを使用することを特徴とする請求項17の抗菌性結晶化ガラス物品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、外装材、内装材等の建築材料に用いられる抗菌性結晶化ガラス物品とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】結晶化ガラス物品は、化学耐久性、機械的強度等の特性に優れ、美しい外観を呈するため、外装材、内装材等に広く用いられているが、近年その用途が広がり、テーブルや洗面化粧台の天板、キッチン周囲の化粧板、トイレブース等にも使用されるようになってきている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、安全衛生に関する意識の高まりから、建築材料に黴や細菌の発生を防止する機能（いわゆる抗菌性）を付与することが求められており、結晶化ガラス製の建築材料についても、抗菌性を付与することが求められている。

【0004】建築材料に抗菌性を付与する方法として、抗菌剤を樹脂や塗料と混合し、製品表面に塗布する方法が知られているが、この方法により形成された抗菌層は耐久性がなく、長期間の使用によって劣化、脱落して機能が低下するという欠点がある。

【0005】本発明の目的は、長期間にわたって優れた抗菌性を有し、建築材料として好適な抗菌性結晶化ガラス物品と、その製造方法を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の抗菌性結晶化ガラス物品は、結晶化ガラスからなる基材上に、ガラスと抗菌剤からなる表面層が形成されてなることを特徴とする。

【0007】また本発明の抗菌性結晶化ガラス物品の製造方法は、軟化点より高い温度で熱処理すると軟化流動しながら結晶を析出する性質を有するガラス板の表面に、ガラス粉末と抗菌剤粉末を含む塗布層を形成した後、熱処理することを特徴とする。

【0008】また本発明の抗菌性結晶化ガラス物品の製造方法は、結晶化ガラス板の表面に、ガラス粉末と抗菌剤粉末を含む塗布層を形成した後、熱処理することを特徴とする。

## 【0009】

【作用】本発明の抗菌性結晶化ガラス物品は、抗菌剤によって抗菌性が付与された表面層を有する。しかも抗菌剤がガラス中に分散しているため、樹脂等を用いて形成される抗菌層に比べて格段に高い耐久性を有している。なお抗菌剤粉末が存在するのは表面層部分のみであり基材部分には存在しないが、これは本物品が外装材や内装材として使用され、表面のみ抗菌性があれば十分機能するためである。

【0010】本発明において基材を構成する結晶化ガラスは、機械的強度や化学耐久性が高いものを使用することが好ましく、例えば重量百分率で $\text{SiO}_2$  40~60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  10~25%、 $\text{MgO}$  0~12%、 $\text{ZnO}$  0~12%、 $\text{MgO}+\text{ZnO}$  3~15%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  2~15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  4~13%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~5%、 $\text{CaO}$  0~5%、 $\text{BaO}$  0~5%、 $\text{TiO}_2$  0~5%、 $\text{ZrO}_2$  0~5%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$  0.5~8%、 $\text{As}_2\text{O}_3$  0~1%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~1%の組成を有し、フォスフェイト及び／又はガーナイトを析出してなるものや、重量百分率で $\text{SiO}_2$  40~70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  5~25%、 $\text{Na}_2\text{O}$  2~16%、 $\text{CaO}$  1~20%、 $\text{TiO}_2$  0.5~15%、 $\text{ZrO}_2$  0.1~10%、 $\text{CaO}+\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$  4~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~15%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~5%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~5%、 $\text{BaO}$  0~5%、 $\text{As}_2\text{O}_3$  0~1%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~1%の組成を有し、主結晶としてジルコノライトを析出してなるものを用いることが望ましい。

【0011】本発明において表面層は、ガラスと抗菌剤からなる。

【0012】ガラスとしては、機械的強度や化学耐久性が高いものであれば非晶質ガラスでも結晶化ガラスでもよい。なお何れの場合も、膨張差による反りを防止するために、基材を構成する結晶化ガラスとの熱膨張係数差が $10 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下(30~380℃)であることが好ましい。非晶質ガラスには種々の組成を有するものが使用可能であるが、特に重量%で $\text{SiO}_2$  50~75%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5~25%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0~10%、 $\text{BaO}$  0~10%、 $\text{CaO}$  0~10%、 $\text{ZnO}$  0~10%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0~15%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0~10%の組成を有するガラス等が好適である。結晶化ガラスの場合も種々の組成を有するものが使用可能であるが、特に基材の結晶化ガラスと実質的に同一組成を有するものを使用することが好ましい。

【0013】抗菌剤としては、従来より公知の抗菌材料が使用可能である。例えば金属イオンを溶出する抗菌材料(Ag、Cu、Zn、Pb、Hg、Sn等の金属を担持したゼオライト等のセラミックス粉末、Ag、Cu、Zn等を組成中に含むガラス粉末等)や光触媒機能を有する抗菌材料( $\text{TiO}_2$ 粉末等)が使用できる。

【0014】また表面層中に無機顔料を含有させることにより、所望の色調を結晶化ガラス物品に与えることができる。無機顔料としては、例えば $\text{NiO}$ (緑色)、 $\text{MnO}_2$ (黒色)、 $\text{CoO}$ (黒色)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (茶褐色)、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (緑色)等の着色酸化物、Cr-Al系コランダム(ピンク)、Sn-Sb-V系ルチル(グレー)、Zr-V系ジルコニア(黄色)等の酸化物、Co-Zn-Al系スピネル(青色)、Zn-Cr-Fe系スピネル(茶色)等の複合酸化物、Ca-Cr-Si系ガーネット(ビクトリアグリーン)、Ca-Sn-Si-Cr系スフェイン(ピンク)、Zr-Si-Fe系ジルコン(サーモンピンク)、Co-Zn-Si系ウイレマイト(紺青)、Co-Si系カンラン石(紺青)等のケイ酸塩を使用することができる。

【0015】なお表面層は、厚みが1~1000 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。つまり十分な抗菌性や効果的な着色を得るためには、表面層が1 $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましいが、1000 $\mu\text{m}$ より厚くなると基材部分との膨張差による反りが生じる可能性がある。また表面層は基材表面の全面を覆うように形成されていることが好ましいが、十分な抗菌性が得られるのであれば部分的に形成されていてもよい。

【0016】次に本発明の抗菌性結晶化ガラス物品の製造方法を説明する。

【0017】まず、熱処理すると軟化流動するとともに結晶が析出する性質を有するガラス板を用意する。なおガラス板として、結晶化度が50重量%以下、好ましくは3~40重量%の結晶化ガラスとなるガラスを使用すると、熱処理時に良好な流動性を示し、平坦でうねりのない結晶化ガラス物品を得ることができる。またガラス板は、十分な機械的強度を有するように体積結晶化タイプを選択することが望ましい。

【0018】このようなガラス板としては、重量百分率で $\text{SiO}_2$  40~60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  10~25%、 $\text{MgO}$  0~12%、 $\text{ZnO}$  0~12%、 $\text{MgO}+\text{ZnO}$  3~15%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  2~15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  4~13%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~5%、 $\text{CaO}$  0~5%、 $\text{BaO}$  0~5%、 $\text{TiO}_2$  0~5%、 $\text{ZrO}_2$  0~5%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$  0.5~8%、 $\text{As}_2\text{O}_3$  0~1%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~1%の組成を有し、フォスフェイト及び／又はガーナイトを析出する性質を有するガラスや、重量百分率で $\text{SiO}_2$  40~70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  5~25%、 $\text{Na}_2\text{O}$  2~16%、 $\text{CaO}$  1~20%、 $\text{TiO}_2$  0.5~15%、 $\text{ZrO}_2$  0.1~10%、 $\text{CaO}+\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$  4~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~15%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~5%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~5%、 $\text{BaO}$  0~5%、 $\text{As}_2\text{O}_3$  0~1%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~1%の組成を有し、主結晶としてジルコノライトを析出する性質を有するガラスを使用することが望ましい。

【0019】次に、ガラス粉末、抗菌剤粉末等にバインダー、溶媒等添加してスラリー、ペースト等に調整し、ガラス板表面に塗布して塗布層を形成する。塗布層の形成は、転写、スクリーン印刷、刷毛塗り、スプレー等の方法が使用できるが、特に熱転写法は、量産性に優れているため工業的に大量生産する場合には好適である。また形成される塗布層は、1～500 $\mu$ mの厚みを有することが望ましい。

【0020】ガラス粉末としては、種々の組成を有するものが使用可能であり、また非晶質ガラスでも、結晶化可能なガラスでも差し支えない。なお何れも場合も、膨張差による反りを防止するために、基材となるガラス板との熱処理後の熱膨張係数差が $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下(30～380 $^{\circ}\text{C}$ )となるガラスを選択することが好ましい。非晶質ガラスとしては、特に重量%で $\text{SiO}_2$  50～75%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5～25%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～10%、 $\text{BaO}$  0～10%、 $\text{CaO}$  0～10%、 $\text{ZnO}$  0～10%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～15%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0～10%の組成を有するガラス等が好適である。結晶化可能なガラスの場合、基材となるガラス板と実質的に同一組成を有するものを使用することが好ましい。

【0021】抗菌剤粉末としては、従来より公知の抗菌材料が使用可能である。例えば金属を溶出する抗菌材料( $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Sn}$ 等の金属イオンを担持したゼオライト等のセラミックス粉末、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 等を組成中に含むガラス粉末等)や光触媒機能を有する抗菌材料( $\text{TiO}_2$ 粉末等)が使用できる。なお抗菌剤粉末の粒径は500 $\mu$ m以下であることが好ましく、これより大きいと表面光沢が失われたり、基材の色調が浮き出してしまう。

【0022】また塗布層中に無機顔料粉末を含有させることにより、所望の色調を結晶化ガラス物品に与えることができる。無機顔料粉末としては、例えば $\text{NiO}$ (緑色)、 $\text{MnO}_2$ (黒色)、 $\text{CoO}$ (黒色)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (茶褐色)、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (緑色)等の着色酸化物、 $\text{Cr}-\text{Al}$ 系コランダム(ピンク)、 $\text{Sn}-\text{Sb}-\text{V}$ 系ルチル(グレー)、 $\text{Zr}-\text{V}$ 系ジルコニア(黄色)等の酸化物、 $\text{Co}-\text{Zn}-\text{Al}$ 系スピネル(青色)、 $\text{Zn}-\text{Cr}-\text{Fe}$ 系スピネル(茶色)等の複合酸化物、 $\text{Ca}-\text{Cr}-\text{Si}$ 系ガーネット(ビクトリアグリーン)、 $\text{Ca}-\text{Sn}-\text{Si}-\text{Cr}$ 系スフェイン(ピンク)、 $\text{Zr}-\text{Si}-\text{Fe}$ 系ジルコン(サーモンピンク)、 $\text{Co}-\text{Zn}-\text{Si}$ 系ウイレマイト(紺青)、 $\text{Co}-\text{Si}$ 系カンラン石(紺青)等のケイ酸塩を使用することができる。なお無機顔料粉末の粒径は500 $\mu$ m以下であることが好ましく、これより大きいと表面光沢が失われたり、基材の色調が浮き出してしまう。

【0023】塗布層中の抗菌剤粉末の占める割合は固形分(ガラス粉末、抗菌剤粉末、無機顔料粉末等)全体に

対しては0.1～50重量%、無機顔料粉末の占める割合は0～75%であることが望ましい。抗菌剤粉末が50重量%より多くなると熱処理時に流動し難くなってガラス板との流動状態の差が大きくなり、ひび割れた表面となってしまう。一方、0.1重量%より少ないと抗菌性が得難くなる。また無機顔料粉末が50重量%より多い場合は熱処理時に流動し難く、ひび割れた表面となる可能性があり、光沢のある表面を得たい場合には好ましくない。なお抗菌剤粉末と無機顔料粉末の含量は76重量%以下であることが望ましい。

【0024】その後、これらを軟化点以上の温度で熱処理して、バインダー等を燃焼除去し、ガラス板及びガラス粉末を軟化流動させるとともに結晶を析出させることによって、基材上に抗菌剤(或いはさらに無機顔料)を含む表面層が形成された抗菌性結晶化ガラス物品を得ることができる。

【0025】なおガラス板として、予め熱処理して結晶を析出させた結晶化ガラス板を使用してもよい。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0027】(実施例1)まず重量%で $\text{SiO}_2$  53.0%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14.0%、 $\text{MgO}$  3.5%、 $\text{ZnO}$  4.0%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  13.0%、 $\text{Na}_2\text{O}$  5.5%、 $\text{K}_2\text{O}$  1.3%、 $\text{CaO}$  1.0%、 $\text{TiO}_2$  3.0%、 $\text{ZrO}_2$  1.5%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0.2%の組成を有する板厚が10mmのガラス板を得た。このガラス板は、軟化点が750 $^{\circ}\text{C}$ であり、これより高い温度で熱処理するとフォスフェイト及びガーナイトを析出し、白色の結晶化ガラスとなるものである。

【0028】またガラス粉末、抗菌剤粉末及び無機顔料粉末を重量比で7:1:2の割合で混合し、ポリメチルメタアクリレート酢酸ブチル溶液と混練してペーストとした。なおガラス粉末には、上記と同一の組成を有し、熱処理するとフォスフェイト及びガーナイトを析出し、白色の結晶化ガラスとなるガラス粉末(平均粒径50 $\mu$ m)を使用した。抗菌剤粉末には、重量%で $\text{ZnO}$  40%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  40%、 $\text{Na}_2\text{O}$  15%、 $\text{SiO}_2$  4%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  1%の組成を有し、平均粒径が50 $\mu$ m以下の抗菌性を有するガラス粉末を使用した。無機顔料粉末には、平均粒径5 $\mu$ mの $\text{Zr}-\text{V}$ 系ジルコニア粉末(黄褐色ピグメント)を使用した。

【0029】次にポリエチレンテレフタレート(PE T)フィルムにペーストをグラビア印刷して転写フィルムを作製した。

【0030】さらに作製した転写フィルムをガラス板上に置き、シリコンロールで加熱加圧し、ガラス板の表面全体に塗布層(厚み15 $\mu$ m)を転写した。

【0031】その後、ガラス板を電気炉に入れ、1時間に300 $^{\circ}\text{C}$ の速度で昇温し、1050 $^{\circ}\text{C}$ で1時間保持することによって、抗菌剤を含む黄色の表面層を有し、基

材が白色の抗菌性結晶化ガラス物品を得た。

【0032】このようにして得られた結晶化ガラス物品は、板厚が約10mm、表面層部分の厚みが約10 $\mu$ mであり、X線回折で調査したところ、物品全体にフォスフェライト及びガーナイトを析出していることがわかった。X線回折によるハロー法（オルバーク・ストリックラー法〔Ohlberg-Strickler法〕）にて結晶化度を測定したところ、35重量%であった。またその外観は、平滑で光沢のある美しい火づくりの表面を有しており、表面うねり、色ムラ、色縞や、物品の反り、表面層の剥離やひび割れは全く認められなかった。

【0033】次に抗菌性について評価した。まず試料を50×50mmに切り出し試験片を得た。次に菌種として大腸菌、黄色ブドウ球菌の2種類を準備し、これらの菌濃度がそれぞれ2×10<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>となるように調整したゼラチンをシート状に加工し、滅菌処理後の試験片に各々貼り付けた。その後35℃で48時間培養した後菌数を測定し、生菌が10個未満であったものを良、10個以上であったものを不良とした。この結果、大腸菌、黄色ブドウ球菌ともに生菌が10個未満であり、良好な抗菌性を有していることがわかった。

【0034】なお比較のために、抗菌剤を含まず、他は実施例と同様にして作製した試料について抗菌性を評価したところ、大腸菌、黄色ブドウ球菌ともに菌数の減少は認められなかった。

【0035】（実施例2）まず重量%で、SiO<sub>2</sub> 48.0%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21.0%、Na<sub>2</sub>O 8.5%、CaO 5.0%、TiO<sub>2</sub> 3.5%、ZrO<sub>2</sub> 2.5%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.7%、BaO 1.5%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3%の組成を有し、ジルコノライトを析出してなる板厚が8mmの結晶化ガラス板を用意した。

【0036】またガラス粉末、抗菌剤粉末及び無機顔料粉末を重量比で7:1:2の割合で混合し、この混合粉末を、エチルセルロースのテルピネオール溶液を混練してペーストとした。なおガラス粉末には上記と同一の組成を有し、熱処理するとジルコノライトを析出して白色の結晶化ガラスとなるガラス粉末（平均粒径50 $\mu$ m）を使用した。無機顔料粉末には実施例1と同じものを使用した。抗菌剤粉末には、Agを担持したゼオライト粉末（平均粒径10 $\mu$ m）を使用した。

【0037】次に結晶化ガラス板の表面全体に、ペーストをスクリーン印刷して塗布層を形成した。

【0038】その後、ガラス板を電気炉に入れ、1時間に300℃の速度で昇温し、1050℃で1時間保持することによって、抗菌剤を含む黄色の表面層を有し、基

材が白色の抗菌性結晶化ガラス物品を得た。

【0039】このようにして得られた結晶化ガラス物品は、板厚が約8mm、表面層部分の厚みが約20 $\mu$ mであり、物品全体にジルコノライトが析出しており、その結晶化度は15重量%であった。またその外観は、平滑で光沢のある美しい火づくりの表面を有しており、表面うねり、色ムラ、色縞や、物品の反り、表面層の剥離やひび割れは全く認められなかった。さらに実施例1と同様にして抗菌性を評価したところ、良好な抗菌性を有していることがわかった。

【0040】（実施例3）ガラス粉末として、重量%でSiO<sub>2</sub> 72.0%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16.0%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.0%、CaO 5.4%、Na<sub>2</sub>O 1.6%の組成を有する非晶質ガラスを用い、また無機顔料粉末として平均粒径10 $\mu$ mのCr-Al系コランダム粉末（ピンク発色ピグメント）を使用し、他は実施例1と同様にして作製した。このようにして、抗菌剤を含むピンクの表面層を有し、基材が白色の抗菌性結晶化ガラス物品を得た。

【0041】得られた結晶化ガラス物品は、板厚が約10mm、表面層部分の厚みが約10 $\mu$ mであり、基材部分にはフォスフェライトとガーナイトが析出しており、この部分の結晶化度は35重量%であった。またその外観は、平滑で光沢のある美しい火づくりの表面を有しており、表面うねり、色ムラ、色縞や、物品の反り、表面層の剥離やひび割れは全く認められなかった。さらに実施例1と同様にして抗菌性を評価したところ、良好な抗菌性を有していることがわかった。

【0042】

【発明の効果】本発明の抗菌性結晶化ガラス物品は、平滑で光沢がある火づくりの表面を有するため、建築物の外装材や内装材として好適である。しかも長期間に亘って優れた抗菌性を発揮するため、黴や細菌の発生を防止することができる。それゆえ特にテーブルや洗面化粧台の天板、キッチン周囲の化粧板、トイレブース、或いは病院の内装材等、衛生面での配慮が要求される用途に使用される建築材料として好適である。

【0043】なお本発明の結晶化ガラス物品は、上記したような建築材料用途のみに限られるものではなく、スムーストップ型調理器のトッププレート、電子レンジのターンテーブル等その他の結晶化ガラス製品としても使用可能である。

【0044】また本発明の方法によれば、上記した抗菌性結晶化ガラス物品を、結晶化ガラスの持つ優れた特性を損ねることなく、容易に製造することが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

E04F 13/14

識別記号

104

FI

E04F 13/14

104